

# Waterborne basecoat with copolymer dispersant composition for inorganic pigments

Publication number: DE69325344 (T2)

Publication date: 2000-01-13

Inventor(s): DEPUE JEFFREY S [US], CZORNIL ZENON P [US],  
CARPENTER CLINT W [US], BEMER LYNNE G [US]

Applicant(s): BASF CORP [US]

Classification:

- international: C09C3/06; C09C3/08; C09C3/10; C09D7/02; C09D17/00;  
C09C3/06; C09C3/08; C09C3/10; C09D7/02; C09D17/00;  
(IPC1-7) C09D7/02; C09D17/00

- European: C09D7/02; C09D17/00J

Application number: DE19936025344T 19931125

Priority number(s): US19920982355 19921127

Also published as:

 US5708088 (A)

 US5603865 (A)

 JP7003183 (A)

 ES2135437 (T3)

 EP0601400 (A1)

more >>

Abstract not available for DE 69325344 (T2)

Abstract of corresponding document, US 5708086 (A)

The present invention is directed to a pigment dispersant composition for use with inorganic pigments in coating compositions. The dispersant composition includes a vinyl or acrylic copolymer and a transition metal or rare earth metal salt. The metal salt in combination with the copolymer is useful with inorganic pigment as it lowers the viscosity of the pigment dispersions, thus allowing a higher concentration of pigment in the dispersion and consequently providing dispersions with higher non-volatile content and higher pigment to binder ratios. The presence of the metal salts in the dispersant composition when used with surface coated metal flake pigment provides excellent corrosion reduction of the metal pigment, indicated by the reduction or elimination of hydrogen gassing by the pigment in a coating composition.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

D21



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

10 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

17 EP 0 601 400 B 1

18 DE 693 25 344 T 2

21 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 09 D 7/02  
C 09 D 17/00

- 27 Deutsches Aktenzeichen: 693 25 344.4  
28 Europäisches Aktenzeichen: 93 118 970.8  
29 Europäischer Anmeldetag: 25. 11. 1993  
30 Erstveröffentlichung durch das EPA: 15. 6. 1994  
31 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 16. 6. 1999  
32 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13. 1. 2000

DE 693 25 344 T 2

33 Unionspriorität:  
982355 27. 11. 1992 US

34 Patentinhaber:  
BASF Corp., Parsippany, N.J., US

35 Vertreter:  
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

36 Benannte Vertragsstaaten:  
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE

37 Erfinder:  
DePue, Jeffrey S., Canton, Michigan 48187, US;  
Czornij, Zenon P., Warren, Michigan 48093, US;  
Carpenter, Clint W., Royal Oak, Michigan 48073, US;  
Bernier, Lynne G., Northville, Michigan 48167, US

38 Copolymer Dispergiermittel für anorganische Pigmente

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 693 25 344 T 2

28.07.99

TECHNISCHES GEBIET

Die vorliegende Erfindung betrifft eine metallsalzhaltige Copolymer-Pigmentdispergiermittelzusammensetzung für anorganische Pigmente in wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Wäßrige Beschichtungszusammensetzungen enthalten ein Grundharz und gegebenenfalls einen Vernetzer, in einem Reibharz dispergierte Pigmente und andere Zusatzstoffe, wie z.B. Lösungsmittel, Steuermittel, Füllstoffe und dergleichen.

Pigmente werden in einer Beschichtungszusammensetzung in der Regel mit Hilfe einer Pigmentpaste dispergiert. Zur Herstellung von Pigmentpasten wird üblicherweise ein Pigment in Gegenwart von Weichmachern, Netzmitteln, Tensiden oder anderen Bestandteilen in einer Kugelmühle, Sandmühle oder kontinuierlichen Mühle in einem Reibharz dispergiert, bis das Pigment auf die gewünschte Teilchengröße zerkleinert und vom Harz benetzt oder darin dispergiert ist. Derartige Verfahren erfordern verhältnismäßig lange Verarbeitungszeiten und ergeben Dispersionen mit im Vergleich zu Lösungsmittelhaltigen Lacken verhältnismäßig schlechter Farbentwicklung und Stabilität.

Dispergiermittel zum Dispergieren von Pigmenten und Farbstoffen in organischen Flüssigkeiten werden in der am 26. Juni 1990 ausgegebenen US-PS 4,937,014 von Canestri beschrieben. Diese Zusammensetzung enthält eine Aminosäure, die zunächst mit einem Metallsalz und dann mit einem carbonsäuregruppenterminierten Polyester umgesetzt worden ist.

Die EP-A-56627 betrifft ein Dispergiermittel, das ein Copolymer mit gegebenenfalls neutralisierten Carboxylgruppen und Polyalkylenoxid-Seitenketten enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Pigmentdispergiermittelzusammensetzung für anorganische Pigmente, die in einer wäßrigen Beschichtungszusammensetzung eingesetzt werden kann. Die Erfindung stellt

28.07.99  
-2-

Dispersionen bereit, die ein Salz eines Übergangsmetalls oder Seltenerdmetalls enthalten. Die Dispergiermittelzusammensetzungen dispergieren anorganische Pigmente sehr gut und ergeben insofern ein unerwartetes  
5 Ergebnis, als die Viskosität der das anorganische Pigment enthaltenden Dispergiermittelzusammensetzung verringert wird. Infolgedessen kann man in der Dispersion eine höhere Konzentration an Pigmenten verwenden, wodurch sich ein höheres Pigment-Bindemittel-Verhältnis  
10 ergibt. Wegen des erhöhten Feststoffgehalts enthält die Pigmentdispersion weniger leichtflüchtige Substanzen.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Dispergiermittelzusammensetzung in Verbindung mit oberflächenbeschichteten Metallflakepigmenten, insbesondere  
15 Aluminiumflakepigmenten, erhält man hervorragende Ergebnisse bezüglich einer verminderten Korrosion des Pigments in einer wäßrigen Beschichtungszusammensetzung. Dies ist von Bedeutung, da die heutzutage zur Anwendung kommenden wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen einen basischen pH-Wert aufweisen. So beläuft  
20 sich der pH-Wert von Acrylbeschichtungszusammensetzungen in der Regel auf 8,0-9,0 und der pH-Wert von Polyurethanbeschichtungszusammensetzungen in der Regel auf 7,5 bis 8,0.

25 Die Einwirkung einer wäßrigen Umgebung mit basischem pH-Wert auf Metallflakepigmente führt zur Bildung von wasserlöslichen Metallhydroxidionen. Das führt wiederum dazu, daß das Metallpigment solubiliisiert wird und eine größere Pigmentoberfläche der  
30 korrosiven Umgebung ausgesetzt ist. Die Metallhydroxidbildung erfolgt bei Metallflakepigmenten verhältnismäßig schnell, da die kleinen Teilchen ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Masse aufweisen. Die Reaktion ist eine Form der Korrosion und wandelt das  
35 Pigment in ein hydratisiertes Oxid um, welches zur Verwendung als Pigment ungeeignet ist, da dadurch die Metallpigmentierungseigenschaften der spiegelähnlichen Teilchen zerstört werden. Durch die kontinuierliche Bildung von  $H^+$ -Ionen, was sich anhand der Bildung von

28.07.99

Wasserstoffgas bemerkbar macht, und  $\text{OH}^-$ -Ionen bei der Reaktion des Metalls in Wasser wird die Korrosion noch verstärkt. Die  $\text{H}^+$ -Ionen greifen die Metallpigmentteilchen an und korrodieren sie, und die  $\text{OH}^-$ -Ionen  
5 verursachen eine weitere Steigerung des pH-Werts der Umgebung. Der hohe pH-Wert von wässrigen Beschichtungssystemen beschleunigt die Reaktion, bei der das hydratisierte Metalloxid gebildet wird, und führt zu ernster Verschlechterung oder Korrosion von Metall-  
10 flakepigmenten, die in Metallic-Lacken zur Anwendung kommen. Der Kontakt mit der Umgebung bleibt über längere Zeiträume kontinuierlich bestehen, da das Pigment enthaltende Lacke häufig vor der Anwendung 6 Monate oder noch länger gelagert werden.

Es wurde gefunden, daß die Übergangsmetall- und Seltenerdmetallsalze die Korrosion der Metallflakepigment-Teilchen, insbesondere von Aluminiumflakepigment-Teilchen, in der wässrigen Lackumgebung mit basischem pH-Wert inhibieren. Dies ist auf einen kompakten Film aus Übergangsmetall- oder Seltenerdmetalloxiden und -hydroxiden zurückzuführen, die den natürlichen Oxidfilm auf der Oberfläche des Metallflakepigments ersetzen. Es wird angenommen, daß der Film aus  
20 Übergangsmetall- oder Seltenerdmetalloxid und/oder -hydroxid sich an lokalen kathodischen Stellen auf der Oberfläche bildet, an denen die durch die Sauerstoffreduktionsreaktionen geschaffenen alkalischen Bedingungen eine Auflösung des Metalloxids und eine Abscheidung des Übergangsmetall- und/oder Seltenerd-  
25 metalloxids bewirken.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine wässrige Beschichtungszusammensetzung, die die Pigmentdispergiermittelzusammensetzungen enthält, sowie einen mit der Beschichtungszusammensetzung überzogenen Gegen-  
35 stand.

#### KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Gegenstand der Erfindung ist eine Dispergiermittelzusammensetzung für anorganische Pigmente, enthaltend (a) ein Copolymer, bei dem es sich um das Um-

28.07.99

- 4 -

setzungsprodukt aus (i) einem ethylenisch ungesättigten Monomer mit einer reaktiven Funktionalität aus der Gruppe bestehend aus Isocyanaten, Anhydriden und Epoxidfunktionalitäten, (ii) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine funktionelle Gruppe, die mit der reaktiven Funktionalität des Monomers (i) reagiert, enthält, und einer Polyalkylen- glykolverbindung handelt, und (b) ein Metallsalz aus Säuren, Halogenidsalzen, Nitraten und Oxiden der Übergangsmetalle mit den Ordnungszahlen 21-28, 39-42, 57 und 72-74 und der Seltenerdmetalle der Lanthanidreihe mit den Ordnungszahlen 58-71 sowie deren Gemischen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also ganz allgemein eine polymere Dispergiermittelzusammensetzung für anorganische Pigmente. Das Dispergiermittel enthält ein mit Isocyanat-, Anhydrid- oder Epoxidfunktionalitäten funktionalisiertes Vinyl- oder Acrylpolymer. Das Copolymer kann auch eine Polyalkylen- glykol- homopolymer- oder -copolymer-Funktionalität enthalten, durch die der polymeren Hauptkette Wassermischbarkeits- eigenschaften verliehen werden. Das Copolymer kann auch eine polare Funktionalität aufweisende Verbindung enthalten, durch die die Dispergierbarkeit des Pigments weiter verbessert wird. Das Copolymer wird mit Wasser und einem Salz eines Übergangsmetalls, eines Seltenerd- metalls oder eines Gemischs davon zu einer Dispergier- mittelzusammensetzung vermischt.

An der reaktiven Funktionalität des ethylenisch ungesättigten Monomers (i) kann Pffropfung stattfinden. Das Copolymer kann auch ein zusätzliches Monomer (iii) enthalten, wie z.B. eine Ethylenfunktionalität aufweisende aromatische Verbindung.

Das Copolymer kann mit einer Polyalkylen- glykol- verbindung umgesetzt werden, bei der es sich um ein Polyalkylen- glykolhomopolymer, ein Polyalkylen- glykolco- polymer oder ein Gemisch davon handelt. Durch die Reaktion des Polyalkylen- glykols mit der reaktiven Funktionalität des Monomers (i) werden dem Polymer Wasser-

28.07.99  
-5-

mischbarkeitseigenschaften verliehen. Als Polyalkylen-  
glykolverbindungen eignen sich u.a. Polyalkylenglykol-  
monoalkylether und Gemische davon.

- Wenn es sich bei der reaktiven Funktionalität
- 5 des Monomers (i) um eine Isocyanatfunktionalität oder  
ein Anhydrid handelt, so reagiert die Polyalkylen-  
glykolverbindung mit der reaktiven Isocyanat- oder  
Anhydridfunktionalität unter Bildung einer Seitenkette.  
Wenn es sich bei der reaktiven Funktionalität des Mono-  
10 mers (i) um eine Epoxidfunktionalität handelt, so muß  
die Polyalkylenglykolverbindung zunächst mit Anhydrid  
zu einer säurefunktionellen Polyalkylenglykolverbindung  
umgesetzt werden.

- Nach einer Ausführungsform enthält das Copoly-  
15 mer auch eine eine polare Funktionalität aufweisende  
Verbindung, durch die die Dispergierbarkeit des Pig-  
ments weiter verbessert wird. Die eine polare Funk-  
tionalität aufweisende Verbindung wird aus der Gruppe  
bestehend aus Alkyl-, Aryl- und Alkylarylalkoholen,  
20 Acryl- und Metacrylsäure, Acetoacetat, silanhaltigen  
Verbindungen, phosphorhaltigen Verbindungen und harn-  
stoffhaltigen Verbindungen und deren Gemischen aus-  
gewählt.

- Die Einbringung der Verbindung mit der polaren
- 25 Funktionalität in die Dispergiermittelzusammensetzung  
kann durch Reaktion einer ethylenisch ungesättigten  
Verbindung, die die polare Funktionalität enthält,  
erfolgen. Dazu kann man die eine polare Funktionalität  
enthaltende Verbindung vor der Polymerisation mit  
30 Monomer (i) umsetzen oder ein oder mehrere ethylenisch  
ungesättigte Monomere, die die polare Funktionalität  
bzw. die polaren Funktionalitäten enthalten, mit den  
ethylenisch ungesättigten Monomeren (i) und (ii) bzw.  
(i) bis (iii) copolymerisieren. Alternativ dazu kann  
35 man auch eine eine polare Funktionalität enthaltende  
Verbindung nach der Polymerisationsreaktion einführen.  
Zu diesem Zweck funktionalisiert man die polymere  
Hauptkette so, daß sie Isocyanat-, Hydroxy-, Epoxid-  
oder Anhydridfunktionalitäten enthält, und pfpopt dann

die verschiedenen polaren Gruppen auf die Funktionalität auf. Diese Umsetzungen werden in der Näheren Beschreibung ausführlicher erläutert.

- Wenn nach der Polymerisationsreaktion ein Rest an aus dem Monomer (i) stammender Isocyanatfunktionalität verbleibt, so kann man gegebenenfalls nach der Um-
- 5     setzung der Polyalkylenglykolverbindungen und der eine polare Funktionalität enthaltenden Verbindungen das Isocyanat durch Zugabe einer Verbindung mit einer Amin-
- 10    oder Hydroxyfunktionalität, die mit dem Isocyanat reagiert, verknüpfen. Diese amino- und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen werden aus der Gruppe bestehend aus Mono- oder Dialkylaminen, Mono- oder Dicycloalkylaminen, aromatischen Aminen, arylaliphatischen
- 15    Aminen, Mono- und Dialkanolaminen, cyclischen Alkanolaminen und primären und sekundären Etheralkoholen ausgewählt.

- Das Copolymer wird zur Herstellung der Dispergiermittelzusammensetzung mit einem Salz eines Übergangsmetalls, eines Seltenerdmetalls oder Gemischen davon zusammengebracht. Die anorganischen Pigmente werden vorzugsweise in einer wässrigen Dispergiermittelzusammensetzung zu einer Pigmentreibpaste dispergiert. Die Pigmentpasten werden mit Bestandteilen
- 20    wie Polymeren, Vernetzern und zusätzlichen Lösungsmitteln (einschließlich zusätzlichem Wasser) zu einer wässrigen Beschichtungszusammensetzung vermischt.
- 25    Der Zusatz des Übergangsmetall- und/oder Seltenerdmetallsalzes zum Copolymer hat zusammen mit dem Copolymer beim Anreiben von Pigmenten einen synergistischen Effekt. Die Mitverwendung des Salzes führt zu einer wesentlichen Verringerung der Viskosität der Dispergiermittelzusammensetzung und gestattet eine Erhöhung der Pigmentkonzentration in der
- 30    Zusammensetzung. Dadurch ergibt sich ein erhöhtes Pigment-Bindemittel-Verhältnis und ein erhöhter nichtflüchtiger Anteil. Die Salze eignen sich auch zur Verringerung der Korrosion von Metallflakepigmenten, insbesondere chromatierten Aluminiumflakepigmenten, in
- 35



20.07.99  
-7-

den wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen. Als Salze eignen sich u.a. Metallsalze organischer Säuren, Halogenidsalze und Nitrate von Übergangsmetallen, Seltenerdmetallen und deren Gemischen.

- 5 Nach einer weiteren Ausgestaltung liefert die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung mit einem polymeren Netzwerk, das einen Rest der oben beschriebenen Dispergiermittelzusammensetzung enthält, insbesondere einer Beschichtungszusammensetzung, die die
- 10 Dispergiermittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, anorganisches Pigment, eine in Wasser dispergierbare Basislackzusammensetzung und einen Vernetzer enthält. Ein derartiges polymeres Netzwerk entsteht durch Reaktionen von mehr als eine reaktive
- 15 Gruppe enthaltenden Spezies, wie z.B. an sich bekannten und üblichen Polymeren und Vernetzern, und der Verbindung, wenn die Verbindung eine gegenüber mindestens einer der Spezies reaktive Gruppe enthält, die unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zu einem
- 20 Teil des polymeren Netzwerks wird. Dabei wird der Teil des polymeren Netzwerks, der ursprünglich in der Verbindung enthalten war, als Rest der Verbindung bezeichnet. Ein polymeres Netzwerk entsteht beispielsweise bei der Härtung einer Beschichtungszusammensetzung.
- 25 Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung außerdem auch noch mindestens ein durch die Verbindung dispergiertes anorganisches Pigment.

- Neben dem Effekt der Dispergiermittelzusammensetzung auf Pigmentreibpasten sind Beschichtungszusammensetzungen, die in den erfindungsgemäßen Pigment-
- 30 dispergiermittelzusammensetzungen dispergierte oberflächenbehandelte Metallflakepigmente enthalten, hochreflektierend und haben ein hervorragendes Aussehen. Wie oben bereits ausgeführt, wird Korrosion, die sich
- 35 durch Gasen von Wasserstoff in den die Metallflakepigmente enthaltenden Lacken bemerkbar macht, durch die Dispergiermittelzusammensetzungen vermindert oder völlig ausgeschaltet.

Nach einer weiteren Ausgestaltung liefert die vorliegende Erfindung einen beschichteten Gegenstand. Dabei handelt es sich um ein Substrat mit einer darauf aufgetragenen Beschichtung. Die Beschichtung auf dem

5 Substrat enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung oder ein einen Rest der Zusammensetzung enthaltendes polymeres Netzwerk sowie mindestens ein anorganisches Pigment.

#### NÄHERE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

- 10 Die erfindungsgemäße Pigmentdispersion enthält ein mit Wasser mischbares Vinyl- oder Acrylcopolymer und ein oder mehrere Metallsalze von Übergangsmetallen oder Seltenerdmetallen.

- Das ethylenisch ungesättigte Monomer (i) liegt
- 15 vorzugsweise in einer Menge von etwa 5 bis etwa 50 Gew.-%, bevorzugt von etwa 20 bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengesamtgewicht, vor. Als eine Isocyanatfunktionalität enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomere eignen sich u.a. Dimethyl-meta-isopropenylbenzylisocyanat, Vinylisocyanat, Isocyanatoethylacrylat und Isocyanatoethylmethacrylat, Isopropenylisocyanat und deren Gemische. Bevorzugt ist Dimethyl-meta-isopropenylbenzylisocyanat, das auch als TMI® bezeichnet wird und von der American Cyanamid Co.,
- 20 Wayne, NJ 076470, USA, erhältlich ist.

- Als eine Anhydridfunktionalität enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomere eignen sich u.a. olefinische und cycloolefinische Anhydride sowie substituierte olefinische und cycloolefinische Anhydride
- 30 unter der Voraussetzung, daß die Substituenten weder die Reaktivität des Anhydrids noch die Eigenschaften des erhaltenen Polymers beeinträchtigen. Beispiele für diese Substituenten sind Chlor-, Alkyl- und Alkoxy-substituenten.

- 35 Als Beispiele für Anhydride seien im einzelnen Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, Octadecenylnbernsteinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Endomethyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Chlorendic-Anhydrid, Itaconsäure-

28.07.99  
-9-

anhydrid, Citraconsäureanhydrid, Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonensäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid genannt.

5 Bevorzugte die Anhydridfunktionalität enthaltende Monomere sind Itaconsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid. Als eine Epoxidfunktionalität enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomere eignen sich u.a. Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether. Glycidylmethacrylat ist als epoxidfunktionelles  
10 Monomer bevorzugt.

Die ethylenisch ungesättigten Monomere (ii) liegen in einer Menge von etwa 10 bis etwa 90 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 40 bis etwa 70 Gew.-%, bezogen auf die Monomerengesamtmenge, vor. Als Monomere, die  
15 keine funktionelle Gruppe, die mit der reaktiven Funktionalität des Monomers (i) reagiert, enthalten, eignen sich u.a. Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und Alkoxyalkylacrylsäureester und -methacrylsäureester. Die Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure leiten sich  
20 von Alkoholen mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, Phenolen oder Vinylmonomeren ab.

Bevorzugt sind die Ester der Acryl- und Methacrylsäure, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Cyclohexyl- und 2-  
25 Ethylhexylacrylat und -methacrylat und deren Gemische.

Außerdem kommen Vinylchlorid, Acrylamid und Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Alkylmaleinimid, N-Arylmaleinimid und Acrolein in Betracht. Außerdem kann man auch Maleinsäure- und Fumarsäuredialkylester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen einsetzen.  
30

Bei Mitverwendung des eine Ethylenfunktionalität aufweisenden aromatisch substituierten Monomers (iii) liegt dieses in einer Menge von etwa 5 bis etwa  
35 40 Gew.-%, bevorzugt von etwa 10 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengesamtgewicht, vor. Als Monomere eignen sich u.a. Styrol, alpha-Methylstyrol, para-Hydroxystyrol, tert.-Butylstyrol und Vinyltoluol sowie halogenierte Vinylbenzole, wie z.B. Chlorstyrol.

29.07.99

Außerdem kommen auch Acryl- und Methacrylsäureester, wie z.B. para-Tolylacrylat, Benzylacrylat, Phenylethylacrylat, Naphthylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Naphthylmethacrylat, 3-Phenylpropylmethacrylat und Phenoxyethylmethacrylat, in Betracht. Weiterhin eignen sich als Monomere aromatenhaltige Acrylamide und Methacrylamide, wie z.B. N-Phenylacrylamid und Gemische von Acrylamiden. Styrol und Phenylmethacrylat sind als ethylenisch ungesättigte aromatisch substituierte Monomere bevorzugt.

Alle Gewichtsprozentangaben für die Monomere (i)-(iii) sind mit einer Varianz von  $\pm 5\%$  behaftet.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer eine Polyalkylenglykolfunktionalität, durch die dem Polymer Wassermischbarkeitseigenschaften verliehen werden. Der Einbau dieser Funktionalität erfolgt 1) durch Umsetzung mindestens einer Polyalkylenglykolverbindung, bei der es sich um ein Polyalkylenglykolhomopolymer, ein Polyalkylenglykolcopolymer oder ein Gemisch davon handelt, mit Monomeren vor der Herstellung des Vinyl- oder Acrylcopolymers oder 2) durch Aufpfropfen des Polyalkylenglykolhomopolymers, des Polyalkylenglykolcopolymers oder eines Gemischs davon auf das Copolymer.

Die Polyalkylenglykolverbindung liegt in einer Menge von etwa 20 bis etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 30 bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf den gesamten nichtflüchtigen Anteil der Dispergiermittelzusammensetzung vor. Die Gewichtsprozentangaben sind mit einer Varianz von  $\pm 5\%$  behaftet.

Für diesen Zweck eignen sich Polyalkylenglykolmonoalkylether und deren Gemische. Beispiele hierfür sind Polyalkylenglykolmonoalkylether aus der mit Monoalkohol gestarteten Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid und deren Gemischen mit bis zu 30 Gew.-% Propylenoxid. Monoalkohol-Starter sind  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Hexanol, Decanol, Undecanol, und Etheralkohole, wie z.B. Methoxyethanol, Butoxyethanol und dergleichen.

28.07.99  
11

Bevorzugte Monoalkylether sind Polyethylenglykolmonoalkylether und Polyethylenglykolmonoalkylether im Gemisch mit anderen Polyalkylenglykolmonoalkylethern.

- Wie oben schon beschrieben, kann man die Polyalkylenglykolverbindung durch Umsetzung mit Monomeren vor der Herstellung des Vinyl- oder Acrylcopolymers in die polymere Hauptkette einbauen. Hierzu setzt man vor der Polymerisationsreaktion zwischen den Monomeren (i), (ii) und (iii) das Polyalkylenglykol mit der reaktiven Funktionalität des Monomeres (i) um, wobei am Monomer eine Seitenkette entsteht. Wenn es sich bei der reaktiven Funktionalität des Monomers (i) um ein Isocyanat oder ein Anhydrid handelt, so reagiert die Polyalkylenglykolverbindung mit der reaktiven Isocyanat- oder Anhydridfunktionalität.

Wird das Polyalkylenglykol nach der Copolymerisationsreaktion eingebaut, so reagiert das Polyalkylenglykol mit der Isocyanat- oder Anhydridfunktionalität des Copolymeren unter Ausbildung einer Seitenkette.

- Wenn es sich bei der reaktiven Funktionalität des Monomers (i) um eine Epoxidfunktionalität handelt, muß man bei beiden Methoden zum Einbau der Polyalkylenglykolfunktionalität das Polyalkylenglykol zunächst mit einem Anhydrid zu einem säurefunktionellen Polyalkylenglykol umsetzen. Als Anhydrid wird dabei bevorzugt Phthalsäureanhydrid eingesetzt. Das säurefunktionelle Polyalkylenglykol kann dann vor der Polymerisationsreaktion mit dem epoxidfunktionellen Monomer umgesetzt werden. Alternativ dazu kann man das säurefunktionelle Polyalkylenglykol nach der Polymerisationsreaktion mit dem epoxidfunktionellen Copolymer umsetzen.

- Nach einer Ausführungsform baut man in das Copolymer eine Verbindung mit einer polaren Funktionalität ein, durch die die Pigmentdispergierbarkeit weiter verbessert wird. Die eine polare Funktionalität enthaltende Verbindung wird aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäure, tertiärem Amin, Acetoacetat, silanhaltigen Verbindungen, phosphorhaltigen Verbindungen

und harnstoffhaltigen Verbindungen und deren Gemischen ausgewählt.

Silanhaltige Verbindungen können bei der Polymerisationsreaktion in Form eines silanfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers eingebaut werden. Alternativ dazu kann man die silanhaltige Verbindung einbauen, indem man sie mit Isocyanat-, Epoxid- oder Anhydridfunktionalitäten der Copolymerhauptkette umsetzt.

- Bei Umsetzung mit dem funktionalisierten Copolymer mit Isocyanatgruppen enthalten die silanhaltigen Verbindungen gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, die mit den Isocyanatgruppen des Copolymers reagieren. Die gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen wählt man unter Hydroxyl-, Amino-, Mercapto- oder Oxirangruppen aus. Beispiele für derartige Substanzen, die sich zur Herstellung der die obengenannten Anforderungen erfüllenden Substituenten eignen, sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-(N-Methylamino)propyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-(Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilan und dergleichen. Bevorzugt sind aminofunktionelle Silane, insbesondere 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan und 3-(N-Methylamino)propyltriethoxysilan. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren silanfunktionellen Verbindungen werden in der US-PS 5,156,677 von Carpenter et al. beschrieben. Silanhaltige Substanzen, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen einsetzbar sind, sind beispielsweise von Huls America, Inc., Piscataway, NJ, USA, von Dow Corning Corp., Midland, MI, USA, oder Union Carbide Corp., Danbury, CT, USA, erhältlich.

- Zur Umsetzung mit dem anhydridfunktionellen Copolymer enthalten die silanhaltigen Verbindungen reaktive Gruppen, die mit den Anhydridgruppen des Copolymers reagieren. Die gegenüber Anhydrid reaktiven Gruppen wählt man unter Hydroxyl-, primären oder sekundären Amino- und Mercaptogruppen aus.

22.07.99

Zur Umsetzung mit dem epoxidfunktionellen Copolymer enthalten die silanhaltigen Verbindungen reaktive Gruppen, die mit den Epoxidgruppen des Copolymers reagieren. Zu den gegenüber Epoxid reaktiven Gruppen gehören Amino-, Phenol- und Isocyanatgruppen.

Der Einbau von phosphorhaltigen Verbindungen mit polarer Funktionalität in das isocyanatfunktionelle Copolymer erfolgt durch Umsetzung des Copolymers mit einer Substanz, die eine Hydroxylgruppe und mindestens noch eine andere, gegenüber Isocyanatfunktionalitäten oder latenten Isocyanatfunktionalitäten des funktionalisierten Copolymers reaktive Gruppe enthält, und anschließende Umsetzung mit phosphathaltigen Gruppen.

Bei der die Hydroxylgruppe und mindestens noch eine andere, gegenüber Isocyanatfunktionalitäten oder latenten Isocyanatfunktionalitäten reaktive Gruppe enthaltenden Substanz handelt es sich um eine geradkettige oder verzweigte Verbindung mit eins bis zwölf Kohlenstoffatomen. Die gegenüber Isocyanatfunktionalitäten oder latenten Isocyanatfunktionalitäten reaktive Gruppe kann eine Hydroxyl-, Amino- oder Mercaptogruppe sein. Als Beispiele für geeignete Substanzen seien im einzelnen genannt: Diöle, Triöle und höherfunktionelle Polyöle, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol und Pentaerythrit; Mercaptoalkohole, wie z.B. Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptophenol oder 3-Mercapto-1,2-propandiol; und Aminoalkohole, wie z.B. Diethanolamin, Methylethanolamin und 6-Amino-1-hexanol. Bevorzugt wählt man für die Reaktion mit dem Isocyanat eine Aminogruppe oder eine Hydroxylgruppe. Aminoalkohole sind besonders gut geeignet.

Der Aminoalkohol wird zunächst mit den Isocyanatgruppen des funktionalisierten Copolymers umgesetzt. Die Aminogruppe ist gegenüber Isocyanat reaktiver als die Hydroxylgruppe. Aufgrund dieses Reaktivitätsunterschieds wird jegliche Vernetzung der funktionalisierten Copolymere auf ein Minimum reduziert.

28.07.99  
-14-

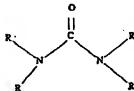
Die Umsetzung von Amino- und Isocyanatgruppen kann unter milden Bedingungen erfolgen, wie z.B. durch fünf Minuten langes Zusammenrühren bei Raumtemperatur.

- Die verbleibende Alkoholgruppe kann über verschiedene Reaktionswege in das gewünschte Phosphat umgewandelt werden, wie z.B. durch Umsetzung mit Polyphosphorsäure, Phosphorsäure, phosphoriger Säure oder Phosphorpentoxid oder deren Analogen, die mit einer Alkylgruppe mit eins bis zehn Kohlenstoffatomen, einer Alkoxygruppe mit eins bis zehn Kohlenstoffatomen, einer Arylalkoxygruppe mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen, einer Alkanoyloxygruppe mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen oder einem Halogen monosubstituierte Phosphoratome aufweisen. Bei einem bevorzugten Verfahren setzt man bei Temperaturen von etwa 25°C bis etwa 200°C Polyphosphorsäure zu. Es stehen auch andere wohlbekannte Verfahren zur Verfügung, bei denen Substanzen wie Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxidchlorid eingesetzt werden.
- Der Einbau von phosphorhaltigen Verbindungen mit polarer Funktionalität in das epoxidfunktionalisierte Copolymer erfolgt durch Umsetzung des Copolymers mit Polyphosphorsäure, Phosphorsäure, phosphoriger Säure oder Phosphorpentoxid oder deren Analogen, die mit einer Alkylgruppe mit eins bis zehn Kohlenstoffatomen, einer Alkoxygruppe mit eins bis zehn Kohlenstoffatomen, einer Arylalkoxygruppe mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen, einer Alkanoyloxygruppe mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen oder einem Halogen monosubstituierte Phosphoratome aufweisen. Die phosphorhaltige Säure bzw. deren Analog reagiert mit der Epoxidgruppe des Copolymers zu einem Phosphatester. Die Phosphat- und Silanverbindungen können einzeln oder zusammen verwendet werden.
- Die harnstoffhaltige Verbindung kann zusammen mit anderen silan- oder phosphorhaltigen Verbindungen oder auch für sich alleine als eine polare Funktionalität aufweisende Verbindung verwendet werden.



28.07.99

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind die harnstoffhaltigen Verbindungen der Formel



- 5 worin R unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus H, gesättigten und ungesättigten aliphatischen und alicyclischen Verbindungen, die gegebenenfalls substituiert sein können, gegebenenfalls substituierten aromatischen Verbindungen und zweiwertigen Resten, wie
- 10 z.B. -NH-, Sauerstoff und Schwefel, stammt und eine Gruppe R eine gegenüber der reaktiven Funktionalität des Monomers (i) reaktive funktionelle Gruppe enthält, und deren Gemische ganz besonders bevorzugt. Die Gruppe R mit der reaktiven funktionellen Gruppe wird aus der
- 15 Gruppe bestehend aus einwertigen, mit hydroxy- und aminosubstituierten Alkylresten und Amino-, Amid-, Carbonyl-, Carboxyl-, Epoxid-, Hydroxyl-, Ether-, Keton-, Aldehyd- und Esterfunktionalitäten substituierten Alkylresten sowie deren Gemischen ausgewählt. Derartige harnstoffhaltige Verbindungen werden in
- 20 der EP 0 462 557 A2 beschrieben.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Gruppen R der harnstoffhaltigen Verbindung jeweils aus der Gruppe bestehend aus H, Alkyl und Alkylen und

25 R'OH, worin R' für eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und eine andere Gruppe R für eine Bindung in diesem Alkylen oder eine andere Alkylengruppe steht, ausgewählt. Bevorzugte harnstoffhaltige Verbindungen sind omega-Hydroxyalkylalkylenharnstoffe und omega-Aminoalkylalkylenharnstoffe. Dazu

30 gehören u.a. Aminoethylethylenharnstoff und 1-(2-Hydroxyethyl)-2-imidazolidinon, das auch als 2-Hydroxyethylethylenharnstoff bezeichnet wird.

Das Verfahren der Zugabe der harnstoffhaltigen

35 Verbindung zur Reaktionsmischung wird durch die funktio-

28.07.99

nelle Gruppe von R bestimmt. Wenn die funktionelle Gruppe von R über eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung polymerisierbar ist, kann man die harnstoffhaltige Verbindung mit den Monomeren (i) und (ii) bzw. (i)-(iii) wie nachfolgend beschrieben copolymerisieren. Wenn die funktionelle Gruppe von R nicht polymerisierbar ist, kann man die harnstoffhaltige Verbindung nach der Polymerisation der Monomere (i) und (ii) bzw. (i)-(iii) durch Aufpfropfen auf das funktionalisierte Copolymer einbauen. Das Aufpfropfen erfolgt durch Reaktion der harnstoffhaltigen Gruppe mit der funktionellen Verbindung des Copolymers.

Falls das Copolymer epoxidfunktionell ist, kann man die funktionelle Gruppe von R für den Fall, daß es sich dabei um eine Aminogruppe handelt, direkt mit dem Epoxid umsetzen. Handelt es sich bei der funktionellen Gruppe von R um OH, so muß die harnstoffhaltige Verbindung zunächst mit Anhydrid zu einer säurefunktionellen harnstoffhaltigen Verbindung umgesetzt werden. Wie oben bereits erwähnt, muß die Polyalkylenglykolverbindung für die Umsetzung mit diesen epoxidfunktionellen Monomeren oder Polymeren ebenfalls säurefunktionell sein. Zum Aufpfropfen der harnstoffhaltigen Verbindung und der Polyalkylenglykolverbindung auf ein epoxidfunktionelles Copolymer verfährt man erfindungsgemäß bevorzugt so, daß man sowohl den säurefunktionellen Harnstoff als auch das säurefunktionelle Polyalkylenglykol in einer Umsetzung herstellt. Dazu gibt man das Polyalkylenglykol, den Harnstoff und das Anhydrid, durch das sowohl das Polyalkylenglykol als auch der Harnstoff säurefunktionalisiert werden, zusammen. Diese Mischung wird dann mit dem epoxidfunktionellen Monomer vereinigt und mit dem Monomer (ii) bzw. den Monomeren (ii) und (iii) copolymerisiert. Alternativ dazu kann man auch das epoxidfunktionelle Copolymer zuerst herstellen und dann das säurefunktionelle Polyalkylenglykol und den säurefunktionellen Harnstoff auf das Copolymer aufpfropfen.

Die eine polare Funktionalität aufweisenden Verbindungen können zusammen mit allen als Monomere (i)

28.07.99

- definierten Monomeren verwendet werden. Bevorzugte Verbindungen mit polarer Funktionalität sind die silanhaltigen, phosphorhaltigen und harnstoffhaltigen Verbindungen und deren Gemische. Die Menge an Verbindung bzw.
- 5 Verbindungen mit polarer Funktionalität beträgt etwa 1,0 bis etwa 7,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 3,0 bis etwa 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf den gesamten nichtflüchtigen Anteil der Dispergiermittelzusammensetzung. Die Gewichtsprozentangaben für alle
- 10 polaren Verbindungen sind mit einer Varianz von  $\pm 5\%$  behaftet.

- Das Copolymer ist durch Copolymerisation nach üblichen Verfahren erhältlich, wie z.B. durch Erhitzen der Monomere in Gegenwart eines Polymerisations-
- 15 initiators und gegebenenfalls von Kettenübertragungsmitteln. Die Copolymerisation kann in Substanz oder in Lösung durchgeführt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung des Copolymeren mittels radikalischer Lösungspolymerisation bevorzugt. Lösungsmittel für die Lösungspolymerisation sollten keine
- 20 funktionellen Gruppen aufweisen, die gegenüber den reaktiven Funktionalitäten des Monomers (i) reaktiv sind.

- Als Lösungsmittel eignen sich u.a. Ketone, wie
- 25 z.B. Methylethylketon, Methylpropylketon und Aceton; Ester, wie z.B. Essigsäurebutylester und Propionsäurepentylester; Ether, wie z.B. Diethylenglykoldimethylether, Dioxan und Tetrahydrofuran; N-Methylpyrrolidon, Ketoester, aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkane, cyc-
- 30 lische Alkane und deren Gemische.

- Typische Initiatoren sind Peroxide, wie z.B. Dialkylperoxide, Peroxyester, Peroxydicarbonate, Diacylperoxide, Hydroperoxide und Peroxyketale, sowie Azoverbindungen, wie z.B. 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
- 35 und 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril).

Typische Kettenübertragungsmittel sind Mercaptane wie Octylmercaptan, n- oder tert.-Dodecylmercaptan; halogenierte Verbindungen; Thiosalicylsäure,

Mercaptoessigsäure, Mercaptoethanol, Buten-1-ol und alpha-Methylstyrol-Dimer. Mercaptane sind bevorzugt.

- Die Umsetzung wird in der Regel bei Temperaturen von etwa 20°C bis etwa 200°C durchgeführt. Sie erfolgt
- 5 zweckmäßigerweise bei der Temperatur, bei der das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch am Rückfluß kocht, wenngleich bei geeigneter Steuerung eine unterhalb der Rückflußtemperatur liegende Temperatur eingehalten werden kann. Der Initiator sollte der
- 10 Reaktionstemperatur entsprechend so gewählt werden, daß seine Halbwertszeit bei der Reaktionstemperatur vorzugsweise eine Minute bis dreißig Minuten beträgt.

- Man erhitzt das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch im allgemeinen auf die Reaktions-
- 15 temperatur und dosiert dann die Monomere und den Initiator bzw. die Initiatoren über einen bestimmten Zeitraum, üblicherweise 2 bis 6 Stunden, zu. Gleichzeitig kann man ein Kettenübertragungsmittel oder zusätzliches Lösungsmittel zudosieren. Dann hält man die
- 20 Mischung zur Vervollständigung der Reaktion eine Zeitlang auf der Reaktionstemperatur. Gegebenenfalls kann man zur Gewährleistung vollständigen Umsatzes weiteren Initiator zusetzen.

- Die NCO-Zahl eines aus eine gegenüber Isocyanat
- 25 reaktive Funktionalität enthaltendem Monomer (i) und Monomer (ii) hergestellten Copolymers beträgt etwa 0,3 meq/g NA (nichtflüchtiger Anteil) bis 2,0 meq/g NA, vorzugsweise etwa 0,9 meq/g NA bis etwa 1,4 meq/g NA. Das Copolymer weist ein mittels GPC unter Verwendung
- 30 von Polystyrolstandards bestimmtes gewichtsmittleres Molekulargewicht von etwa 3000 bis etwa 25.000, vorzugsweise von etwa 4000 bis etwa 10.000, auf.

- Wie oben bereits beschrieben, kann man die Polyalkylenglykolverbindung vor oder nach der Polymeri-
- 35 sation der Monomere (i) und (ii) bzw. (i)-(iii) zusetzen. Wird die Verbindung vor der Polymerisation zugesetzt, so wird sie mit Monomer (i) vereinigt und reagiert mit der reaktiven Funktionalität von Monomer (i) unter Ausbildung einer Seitenkette. Dann wird

Monomer (i) mit den Monomeren (ii) und (iii) polymerisiert. Dies geschieht in der Regel durch eine Polymerisationsreaktion.

- Man kann die Polyalkylenglykolverbindung auch nach erfolgter Polymerisation der Monomere zusetzen. In diesem Fall reagiert die Polyalkylenglykolverbindung mit der reaktiven Funktionalität des Copolymers unter Ausbildung einer Seitenkette am Copolymer.

- Wenn nach der Polymerisation ein Rest an nicht umgesetzter Isocyanatfunktionalität verbleibt, so kann man gegebenenfalls nach dem Aufpfropfen des Polyalkylenglykols und der eine polare Funktionalität enthaltenden Verbindungen auf das Copolymer das nicht umgesetzte Isocyanat durch Zugabe einer Verbindung mit einer Amin- oder Hydroxylgruppe, die mit dem Isocyanat reagiert, verkappen.

- Die zur Verkappung des Isocyanats geeignete amino- oder hydroxylgruppenhaltige Verbindung wird aus der Gruppe bestehend aus Mono- oder Dialkylaminen, wie z.B. n-Propylamin, Isopropylamin, n-Hexylamin, 2-Ethylhexylamin, n-Decylamin und Stearylamin; C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Mono- oder Dicycloalkylaminen, wie z.B. Cyclopentylamin, Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin; heterocyclischen C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Aminen, wie z.B. Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin; aromatischen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aminen, wie z.B. Anilin, p-Toluidin, o-Toluidin, Diphenylamin, Indol und Indolin; araliphatischen C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aminen, wie z.B. Benzylamin, Dibenzylamin und 2-Phenylethylamin; C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Mono- und Dialkanolaminen, wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Isopropanolamin, n-Hexanolamin, n-Undecanolamin, 3-Aminopropanol, Aminocyclohexanol und 2-(2-Aminoethoxy)ethanol; und C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Etheralkoholen, wie z.B. Methoxyethanol, Butoxyethanol, 1-Butoxy-2-propanol, (Butoxyethoxy)ethanol und Solketal ausgewählt.

- Das Amin bzw. der Alkohol können schrittweise oder gleichzeitig mit der reaktiven Funktionalität des Copolymers umgesetzt werden. Die schrittweise Reaktionsführung ist bevorzugt. Die Umsetzung wird in der Regel bei Temperaturen von etwa 50°C bis etwa 130°C

28.07.99  
20

durchgeführt. Sie kann in Gegenwart der gleichen organischen Lösungsmittel, wie sie bei der Polymerisationsreaktion verwendet wurden, und in Gegenwart eines Katalysators, wie z.B. organischen Zinnverbindungen und/oder tertiärem Amin, erfolgen.

- Die Copolymer-Endprodukte haben ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von etwa 3000 bis etwa 25.000, vorzugsweise von etwa 5000 bis etwa 12.000. Das Molverhältnis von Wasserstoff-Funktionalität der amino- oder hydroxylgruppenhaltigen Verbindung zur reaktiven Funktionalität des Copolymers beträgt etwa 0,8 bis etwa 1,3 und vorzugsweise etwa 1,0 bis 1,3.

- Das Copolymer wird mit einem Salz aus der Gruppe bestehend aus Seltenerdmetallsalzen, Übergangsmetallsalzen und deren Gemischen zu einer Pigmentdispergiermittelzusammensetzung vereinigt. Zu den Übergangsmetall- und Seltenerdmetallsalzen gehören Metallsalze organischer Säuren, Halogenidsalze, Nitrate und Oxide der frühen Übergangsmetalle mit den Ordnungszahlen 21-28, 39-42, 57 und 72-74 und der Seltenerdmetalle der Lanthanidreihe mit den Ordnungszahlen 58-71 sowie deren Gemische. Vorzugsweise wird das Metallsalz aus der Gruppe bestehend aus Acetaten von Zirkonium, Mangan, Cer, Yttrium und Lanthan; Nitraten von Lanthan, Zirkonium und Cobalt und Chloriden von Lanthan und Hafnium ausgewählt. Beispiele hierfür sind Manganacetat, Ceracetat, Yttriumacetat, Lanthanacetat, Lanthannitrat, Lanthanchlorid, Hafniumdichloridoxid, Zirkoniumdinitratoxid, Zirkoniumnitrat, Zirkoniumacetoacetat, Cobaltnitrat und deren Gemische. Die Metallsalzmenge beträgt 0,01 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispergiermittelzusammensetzung.

- Die Pigmentdispergiermittelzusammensetzung kann zusammen mit anorganischen Pigmenten verwendet werden. Beispiele hierfür sind Metalloxide, Chromate, Phosphate, Silicate und Metallflakepigmente. Als Beispiele für einsetzbare anorganische Pigmente seien im einzelnen Titandioxid, Bariumsulfat, Ocker, Sienna, Umbra,

28.07.99  
21

- Hämatit, Limonit, rotes Eisenoxid, transparentes rotes Eisenoxid, schwarzes Eisenoxid, braunes Eisenoxid, Chromoxidgrün, Zinkoxid, Zinksulfid, Zinkchromat, Strontiumchromat, Bariumchromat, Zinkphosphat, Siliciumoxide
- 5 wie pyrogene Kieselsäure, Talk, Schwerspäte, Ultramarin, und Aluminiumflakepigment genannt, wobei diese Aufzählung keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

- Als Metallflakepigment eignet sich im Rahmen der
- 10 vorliegenden Erfindung insbesondere chromatiertes Aluminiumflakepigment. Dabei handelt es sich um ein mit Dichromatsalzen oberflächenbehandeltes Aluminiumflake-  
teilchen. Aluminiumteilchen zur Verwendung bei der vor-  
liegenden Erfindung haben im allgemeinen eine Oberfläche
- 15 von etwa 0,05 bis etwa 15 m<sup>2</sup>/g Aluminium. Bei der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzte Aluminium-  
teilchen sind insbesondere chromatierte Aluminiumflakes,  
-pulver und -granulate. Gemäß einer bevorzugten  
Ausgestaltung weist das Aluminium eine Oberfläche von
- 20 etwa 2 bis etwa 14,5 m<sup>2</sup>/g auf. Die mittlere Teilchen-  
größe des Aluminiumflakepigments beträgt bevorzugt 1 bis  
70 Mikron und besonders bevorzugt 5 bis 50 Mikron.

- Handelsübliche chromatierte Aluminiumflake-  
pigmentpasten sind von Firmen wie Obron Atlantic Corp.,
- 25 Painesville, Ohio, USA, erhältlich. Bei bestimmten An-  
wendungen für wässrige Lacke, wie z.B. Automobil-  
basislacke, wurden auch schon nichtschwimmende ("non-  
leafing") Aluminiumflakepigmente eingesetzt, wie z.B.  
Aluminiumpaste 8160 AR von Obron.

- 30 Zur Herstellung der Pigmentpaste werden die  
Pigmente oder Farbstoffe in einer Lösung des Copolymers  
in Wasser mit dem Seltenerdmetallsalz oder Übergangs-  
metallsalz oder einem Gemisch davon dispergiert.  
Gegebenenfalls kann man auch noch Hilfslösungsmittel,
- 35 Netzmittel, Tenside, Weichmacher und andere Bestand-  
teile mitverwenden. Die Paste wird dann in einer  
Kugelmühle oder einer anderen Mühle zerkleinert. Die  
Pigmentpaste weist eine Pigmentkonzentration von etwa

22.07.99

10 bis etwa 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentpaste, auf.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste wird in Wasser dispergierbarem filmbildendem Harz, wie z.B. gemäß US-PS 4,794,147, 4,791,168, 4,518,724 und 4,403,085, zugesetzt. In diesen Patentschriften wird auch das Grundharz beschrieben. Bevorzugte Grundharze sind den US-PS 4,794,147 und 4,791,168 zu entnehmen.

Die Konzentration der Pigmentpaste in der wäßrigen Beschichtungszusammensetzung beträgt etwa 10 bis etwa 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Beschichtungszusammensetzung.

Der Zusatz eines Metallsalzes zu der erfindungsgemäßen Dispergiermittelzusammensetzung führt zu einer stark verbesserten Dispergierbarkeit anorganischer Pigmente in Pigmentreibharzen. Das Metallsalz ermöglicht höhere Pigmentkonzentrationen bei der Herstellung der Pigmentpasten und setzt die Viskosität der Pigmentpastendispersion stark herab. Für die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentpasten ist außerdem im Vergleich mit bisher verwendeten Pigmentpasten nur ein sehr geringer Gehalt an organischen Lösungsmitteln oder Hilfslösungsmitteln erforderlich. Aus der Kombination von erhöhter Pigmentkonzentration und verringertem Gehalt an organischen Hilfslösungsmitteln in der Pigmentpaste ergibt sich eine große Breite bei der Formulierung einer Beschichtungszusammensetzung, insbesondere einer Beschichtungszusammensetzung mit einem geringeren Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen. Außerdem führen eine erhöhte Pigmentkonzentration in der Pigmentpaste und verringerte Mahldauern zu einer Verbesserung der Produktionsleistung und einer Senkung der mit der Herstellung der Pigmentpastendispersion verbundenen Kosten.

Zur Formulierung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen werden die erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen zusammen mit anderen Bestandteilen in wasserdispergierbare Basislackzusammensetzungen eingearbeitet. Beispiele für die in Wasser dispergierbaren



28.07.99  
-23-

- Basislackzusammensetzungen sind u.a. in Wasser dispergierbare filmbildende Harze, wie z.B. ein in Wasser dispergierbares nichtionisches Polyurethanharz des in der US-PS 4,794,147 beschriebenen Typs, ein in Wasser dispergierbares anionisches Polyurethanharz des in der US-PS 4,791,168 beschriebenen Typs oder ein in Wasser dispergierbares Acrylharz des in den US-PS 4,403,085 und 4,518,724 beschriebenen Tys.

- Das Harz wird mit einem Aminoplastharz, einem Polyisocyanat oder einem anderen geeigneten Vernetzer, gegebenenfalls einem oder mehreren rheologiesteuernden Mitteln, Wasser und bei Bedarf mit einer geringen Menge an organischem Lösungsmittel gemischt. Weiterhin kann man auch noch verschiedene Füllstoffe, Tenside, Weichmacher, Netzmittel, Entschäumer, Haftvermittler und Katalysatoren in geringen Mengen einarbeiten. Außerdem kommen auch noch andere Additive in Betracht, wie z.B. organische Lösungsmittel, Katalysatoren, Konditionierungsmittel, Verdicker, rheologiesteuernde Mittel, Antioxidantien, Verlaufmittel und deren Gemische.

- Die die erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen enthaltenden Basislackzusammensetzungen werden ein- oder mehrschichtig auf ein Metall- oder Kunststoffsubstrat aufgetragen. Die Beschichtungszusammensetzung kann durch Spritzen oder elektrostatisch auf Metall- oder Kunststoffsubstrate, wie z.B. Autokarosserien, aufgebracht werden. Beispielsweise kann die Applikation mit einer Spritzpistole (Modell 62 von Binks Manufacturing Corp., Franklin Park, IL, USA) oder nach anderen an sich bekannten und üblichen Spritzmethoden erfolgen.

- Nach der Applikation können die Basislackzusammensetzungen bei einer Temperatur, die zur teilweisen Entfernung des Lösungsmittels ausreicht, aber unterhalb der zur Härtung des aufgetragenen Überzugs ausreichenden Temperatur liegt, abgelüftet werden, in der Regel bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 145°F (63°C). Danach kann man die erste Schicht gegebenenfalls mit einer zweiten und einer darauffolgenden Basislackschicht überlackieren,

25.07.99

gegebenenfalls mit Ablüftung. Dann wird die letzte Basislackschicht mit einer transparenten Decklackschicht überlackiert. Als Decklackmaterial eignen sich prinzipiell alle bekannten unpigmentierten oder  
5 transparent pigmentierten Beschichtungsmittel.

Nach dem Überlackieren der Basislackschicht(en) mit dem Klarlack wird der mehrschichtige Überzug zur Vernetzung und Härtung der polymeren Materialien und zum Austreiben der geringen Wasser- und/oder Lösungsmittel-  
10 restmengen aus der Lackschicht bzw. den Lackschichten gebrannt. Dabei erhitzt man das beschichtete Substrat im allgemeinen etwa 10 bis etwa 60 Minuten auf Temperaturen im Bereich von etwa 150°F (66°C) und etwa 300°F (149°C). Durch das Einbrennen wird der mehrschichtige Überzug zu  
15 einem harten, dauerhaften Film gehärtet.

Die Gegenwart des Seltenerdmetall- und/oder Übergangsmetallsalzes in Aluminiumflakepigmente enthaltenden Dispersionen bewirkt eine Minimierung oder Eliminierung der Korrosion der chromatierten Aluminium-  
20 flakepigmente, was sich durch starke Verringerung oder sogar Ausschaltung des Gasens von Wasserstoff in der Beschichtungszusammensetzung nachweisen läßt.

Eine auf ein Emailssubstrat aufgebrachte, erfindungsgemäß hergestellte, Aluminiumflakes enthaltende Beschichtungszusammensetzung wurde zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit des Aluminiumflakepigments bei dem basischen pH-Wert der Beschichtung auf Gasen  
25 geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Gasungsprüfung der Beschichtungszusammen-  
30 setzung wurde in der oben beschriebenen Gasungsapparatur durchgeführt. Eine 250-ml-Probe Aluminiumflakes enthaltendes Email wird in die Gaswaschflasche gefüllt. Dann wird die die Flakes enthaltende, zusammengebaute Apparatur in ein 40°C warmes Bad eingebracht und 60 Minuten  
35 äquilibrieren gelassen. Danach wird die Schraubkappe fest zuge dreht. Die von der Probe in dem 40°C warmen Wasserbad gebildete Wasserstoffmenge wird alle 24 Stunden bestimmt. Der annehmbare Höchstwert an erzeugtem Wasserstoffgas beträgt 4 Milliliter nach 30 Tagen.

- Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die die Seltenerdmetall- und/oder Übergangsmetallsalze enthaltende erfindungsgemäße Dispergiermittelzusammensetzung Pigmentdispersionen mit höherer Pigmentkonzentration und verringerter Viskosität liefert. Durch die Gegenwart des Seltenerdmetallsalzes, Übergangsmetallsalzes oder Gemischs davon in chromatierte Aluminiumflakepigmente enthaltenden Dispersionen wird die Korrosion der Pigmente auf ein Minimum reduziert oder sogar vollständig ausgeschaltet, was sich durch starke Verringerung oder sogar Ausschaltung des Gasens von Wasserstoff in der Beschichtungszusammensetzung nachweisen läßt. Die erhaltenen erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere solche, die das chromatierte Aluminiumflakepigment enthalten, sind hochreflektierend und haben ein hervorragendes Aussehen.

- Die Erfindung wird nun in den folgenden Beispielen anhand von bestimmten Ausführungsformen lediglich beispielhaft erläutert.

#### BEISPIELE

##### **Beispiel 1**

Herstellung des isocyanatfunktionellen Acrylcopolymers 1

- In einem Reaktor mit Rührer und Rückflußkühler wurden 231,3 g (2,02 mol) Methylamylketon vorgelegt. Das Lösungsmittel wurde zum Rückfluß erhitzt und über die Dauer der Reaktion am Rückfluß gehalten. Dann wurde innerhalb von drei Stunden eine Mischung aus 94,8 g (0,91 mol) Styrol, 160,7 g (1,13 mol) Butylmethacrylat, 144,8 g (1,13 mol) Butylacrylat und 271,7 g (1,35 mol) 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol, das im folgenden als TMI® bezeichnet wird und von der Fa. American Cyanamid Co., Wayne, NJ 07470, USA, erhältlich ist, langsam zudosiert. Die Monomermischung wurde zur Initiierung der Vinylpolymerisation mit 67,2 g tert.-Butylperacetat (50% aktiv) versetzt. 30 Minuten nach vollständiger Monomerzugabe wurden 33,6 g Initiator zusammen mit 58,0 g Methylamylketon

zugesezt. Die Mischung wurde weitere 1,5 Stunden erhitzt und dann abgekühlt und zur Weitermodifizierung isoliert.

### Beispiel 2

- 5 Herstellung von epoxidfunktionellem Acrylcopolymer

In einem Reaktor mit Rührer und Rückflußkühler wurden 222,0 g (1,94 mol) Methylamylketon vorgelegt. Das Lösungsmittel wurde zum Rückfluß erhitzt und über die Dauer der Reaktion am Rückfluß gehalten. Dann wurde  
10 innerhalb von drei Stunden eine Mischung aus 104,2 g (1,00 mol) Styrol, 210,5 g (1,48 mol) Butylmethacrylat, 131,0 g (1,02 mol) Butylacrylat, 72,1 g (0,50 mol) Hydroxypropylmethacrylat und 142,2 g (1,00 mol) Glycidylmethacrylat langsam zudosiert. Die Monomer-  
15 Mischung wurde zur Initiierung der Vinylpolymerisation mit 66,0 g tert.-Butylperoxyacetat (50% aktiv) versetzt. Eine halbe Stunde nach vollständiger Monomierzugabe wurden 33,0 g Initiator (50% aktiv) zusammen mit 55,0 g Methylamylketon zugesezt. Die Mischung wurde  
20 weitere 1,5 Stunden erhitzt und dann abgekühlt und zur Weitermodifizierung isoliert.

### Beispiel 3

Herstellung von anhydridfunktionellem Acrylcopolymer

In einem Reaktor mit Rührer, Wasserabscheider und Rückflußkühler wurde ein Lösungsmittelgemisch aus  
25 110,0 g (0,96 mol) Methylamylketon und 20,0 g Methylpropylketon vorgelegt. Das Lösungsmittelgemisch wurde zum Rückfluß erhitzt und über die Dauer der Reaktion am Rückfluß gehalten. Dann wurde innerhalb von  
30 drei Stunden eine Monomermischung aus 65,4 g (0,63 mol) Styrol, 111,6 g (0,78 mol) Butylmethacrylat und 100,6 g (0,78 mol) Butylacrylat langsam zudosiert. Die Monomer-  
Mischung wurde zur Initiierung der Vinylpolymerisation mit 40,0 g tert.-Butylperoxyacetat (50% aktiv) ver-  
35 setzt. Gleichzeitig mit der Monomermischung wurden 122,4 g (0,94 mol) Itaconsäure in fester Form chargenweise in 7,5-Minuten-Abständen zugesezt, wobei jeweils mit Methylamylketon (insgesamt 47,0 g) nachgewaschen wurde. Eine halbe Stunde nach vollständiger Monomer-

28.07.99  
-27-

zugabe wurden 20,0 g Initiator und 30,0 g Methylamylketon zugesetzt. Die Mischung wurde weitere 1,5 Stunden erhitzt, bis 14-16 g Wasser abgeschieden worden waren, und dann abgekühlt und zur Weitermodifizierung isoliert.

#### Beispiel 4

Herstellung des isocyanatfunktionellen Acrylcopolymers 2

- In einem Reaktor mit Rührer und Rückflußkühler wurden 219,6 g (1,92 mol) Methylamylketon vorgelegt. Das Lösungsmittel wurde zum Rückfluß erhitzt und über die Dauer der Reaktion am Rückfluß gehalten. Dann wurde innerhalb von drei Stunden eine Mischung aus 248,9 g (1,75 mol) Butylmethacrylat, 224,3 g (1,75 mol) Butylacrylat und 301,9 g (1,50 mol) TMI® langsam zudosiert. Die Monomermischung wurde zur Initiierung der Vinylpolymerisation mit 77,5 g tert.-Butylperoxyacetat (50% aktiv) versetzt. Eine halbe Stunde nach vollständiger Monomerzugabe wurden 38,8 g Initiator und 58,4 g Methylamylketon zugesetzt. Die Mischung wurde weitere 1,5 Stunden erhitzt und dann abgekühlt und zur Weitermodifizierung isoliert.

#### Beispiel 5

- Mit Hydroxyethylethylenharnstoff (HEEU) modifiziertes Copolymer - Reibharz

- In einem Reaktor mit Rührer und Rückflußkühler wurden 112,0 g (0,56 mol, mittleres Molekulargewicht 2000) Methoxypolyethylenglykol, 16,5 g (0,13 mol) Hydroxyethylethylenharnstoff, 4,0 g einer 1%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Methylpropylketon und 300 g des isocyanatfunktionellen Acrylcopolymers gemäß Beispiel 1 vorgelegt. Die Mischung wurde auf 120°C erhitzt und nicht länger als zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die anschließende Titration der Mischung ergab, daß das Methoxypolyethylenglykol und der Hydroxyethylethylenharnstoff vollständig mit den Isocyanatgruppen reagiert hatten. Der Rest der Isocyanatfunktionalität wurde mit 7,5 g (0,12 mol) Monoethanolamin verkappt, das der Mischung unter Rühren bei einer

28.07.99

- Temperatur von etwa 90°C innerhalb von 5-10 Minuten zugesetzt wurde. Dabei stieg die Temperatur auf 100°C an und sank dann wieder. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde die Mischung titriert, wobei keine restliche Isocyanatfunktionalität mehr nachgewiesen werden konnte. Danach wurde der Ansatz mit 10,0 g (0,55 mol) entionisiertem Wasser dispergiert.

#### Beispiel 6

Mit Phosphatester modifiziertes Copolymer - Reibharz

- 10 In einem Reaktor mit Rührer und Rückflußkühler wurden 96 g (0,47 mol, mittleres Molekulargewicht 2000) Methoxypolyethylenglykol, 3,7 g einer 1%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Methylpropylketon und 300,0 g des isocyanatfunktionellen Acrylcopolymers gemäß Beispiel 1 vorgelegt. Die Mischung wurde zum Rückfluß 15 erhitzt und nicht länger als eine Stunde am Rückfluß gehalten. Die anschließende Titration der Mischung ergab, daß das Methoxypolyethylenglykol vollständig mit den Isocyanatgruppen reagiert hatte.
- 20 Nach Abkühlen der Mischung auf etwa 60°C wurden 17,9 g (0,29 mol) Ethanolamin zugesetzt. Dabei stieg die Temperatur auf 90°C an und sank dann wieder. Danach wurde die Mischung titriert, wobei keine restliche Isocyanatfunktionalität mehr nachgewiesen werden 25 konnte.

Danach wurden 19,9 g (0,08 mol) Polyphosphorsäure zusammen mit 100 g Toluol zugesetzt. Die Mischung wurde etwa drei Stunden am Rückfluß (125°C) erhitzt.

#### Beispiel 7

- 30 Titandioxidpigmentpaste mit phosphatmodifiziertem Copolymer und Certriacetat
- Eine gerührte Mischung aus 73,8 g phosphatmodifiziertem Copolymer gemäß Beispiel 6, 80 g Propylenglykolmonomethylether und 10 g N-Methylpyrrolidon wurde mit 1123 g entionisiertem Wasser versetzt, wonach die erhaltene Mischung etwa zehn Minuten gerührt wurde. Dann wurde die obige Lösung innerhalb von 1-2 Minuten langsam mit 1200 g Titandioxid versetzt und mit einer Schaufel vom Cowles-Typ etwa 15 Minuten gerührt.

29.07.99  
-29-

Nach Zusatz von 9,6 g Certriacetat zur obigen Mischung  
fiel die Viskosität innerhalb von wenigen Sekunden  
merklich ab. Die erhaltene Mischung wurde dann auf  
einer Schwerkraftsandmühle zerkleinert, bis die größten  
zu beobachtenden Pigmentteilchen kleiner als 4 Mikron  
waren.

<sup>1</sup> Titandioxid mit dem Warenzeichen Tioxide von DuPont de  
Nemours, E.I. Co., Wilmington, Delaware, USA.

#### **Beispiel 7A**

- 10 Titandioxidpigmentpaste mit phosphatmodifiziertem Co-  
polymer (Vergleich)

Eine Titandioxidpigmentpaste wurde analog Bei-  
spiel 7, aber ohne das Certriacetat hergestellt.

#### **Beispiel 8**

- 15 Eisenoxidpigmentpaste

Eine gerührte Mischung aus 19,7 g phosphat-  
modifiziertem Copolymer gemäß Beispiel 6, 3,0 g  
Propylenglykolmonomethylether und 3,0 g N-Methyl-  
pyrrolidon wurde unter Rühren (Schaufel vom Cowles-Typ)  
mit 242,0 g entionisiertem Wasser versetzt und 5-15  
Minuten gerührt. Dann wurde die obige Lösung innerhalb  
von 1-2 Minuten langsam mit 154 g Eisenoxidpigment<sup>1</sup>  
versetzt und mit einer Schaufel vom Cowles-Typ etwa 15  
Minuten gerührt. Nach Zusatz von 1,1 g Certriacetat zur  
obigen Mischung fiel die Viskosität innerhalb von  
wenigen Sekunden merklich ab.

- Die erhaltene Mischung (Premix) wurde dann auf  
einem Miniaturattritor mit Stahlschrot zerkleinert, bis  
die größten zu beobachtenden Pigmentteilchen kleiner  
als 4 Mikron waren. Die zerkleinerte Paste wurde dann  
zur Entfernung des Stahlschrots filtriert, was die Pig-  
mentpaste ergab.

- Dazu ist anzumerken, daß die durch das Cersalz  
verursachte Viskositätsverringerung unabhängig von der  
Zugabereihenfolge ist. Beispielsweise trat die Viskosi-  
tätsverringerung bei Zusatz des Cersalzes zum Premix,  
während des Zerkleinerungs- oder Mahlvorgangs oder nach  
dem Mahlen auf. In allen Fällen tritt eine Viskositäts-  
verringerung auf.

26.07.99  
\_30\_

<sup>1</sup> Als Eisenoxid wurde Eisen(III)-oxid von BASF Corp. eingesetzt.

**Beispiel 8A**

Eisenoxidpigmentpaste 2 (Vergleich)

- 5 Eine Pigmentpaste wurde analog Beispiel 8, aber ohne das Certriacetat hergestellt.

**Beispiel 9**

Titandioxidpigmentpaste mit HEEU-modifiziertem Copolymer und Certriacetat

- 10 Eine gerührte Mischung aus 62,0 g HEEU enthaltendem Dispergiermittel gemäß Beispiel 5, 45,0 g Propylenglykolmonomethylether und 45,0 g Propylenglykolmonobutylether wurde unter Rühren (Schaufel vom Cowles-Typ) mit 1123 g entionisiertem Wasser versetzt  
15 und 5-15 Minuten gerührt. Dann wurde die obige Lösung innerhalb von 1-2 Minuten langsam mit 1200,0 g Titandioxid<sup>1</sup> versetzt und mit einer Schaufel vom Cowles-Typ etwa 15 Minuten gerührt. Nach Zusatz von 0,12 g Certriacetat zur obigen Mischung fiel die Viskosität  
20 innerhalb von wenigen Sekunden merklich ab. Die erhaltene Paste wurde dann in einer Sandmühle zerkleinert (3 Durchgänge).

<sup>1</sup> Titandioxidpigment mit dem Warenzeichen Tipure von DuPont de Nemours, E.I. Co., Wilmington, Delaware, USA.

25 **Beispiel 9A**

Titandioxidpigmentpaste (Vergleich)

Eine Titandioxid-haltige Pigmentpaste wurde analog Beispiel 9, aber ohne Certriacetat-Zusatz hergestellt.

30 **Beispiel 10**

Pyrogene Kieselsäure enthaltende Paste

- Zur Herstellung einer pyrogene Kieselsäure enthaltenden Paste wurden 12,16 Gewichtsteile pyrogene Kieselsäure Aerosil® R-972 (Degussa Corporation, 2 Penn  
35 Plaza, New York, NY, USA), 31,36 Gewichtsteile Isopropanol, 17,10 Gewichtsteile Monobutylethylen- glykolether und 5,90 Gewichtsteile Resimene® 747 (methyliertes Melamin-Formaldehyd-Harz von Monsanto Corp., 800 N. Lindbergh Blvd., St. Louis, MO 63167,



USA) vermischt. Die erhaltene Mischung wurde mit einer Schaufel vom Cowles-Typ etwa dreißig Minuten gerührt und dann mit 33,48 Gewichtsteilen nichtionischem Polyurethanreihharz versetzt. Diese Mischung wurde

- 5 zweimal durch eine Sandmühle geschickt.

Die Herstellung des nichtionischen Polyurethanharzes erfolgte gemäß US-PS 4,794,147, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

## Beispiel 11

- 10 Rußnuancierpaste

Zur Herstellung der Rußnuancierpaste wurden 5,51 Teile entionisiertes Wasser und 10,49 Teile Schwarzpigment Monarch 900 von der Fa. Cabot Corporation, Billerica, Mass. 01821, USA, zusammengegeben. Diese Mischung wurde unter schnellem Rühren 84,00 Teilen nichtionischem Polyurethanharz zugesetzt.

- 15 Die erhaltene Mischung (Premix) wurde dann auf einem Attritor mit Stahlschrot zerkleinert, bis die größten zu beobachtenden Pigmentteilchen kleiner als 4 Mikron waren. Die zerkleinerte Paste wurde dann zur Entfernung des Stahlschrots filtriert, was die Pigmentpaste ergab.

- 25 Die Herstellung des nichtionischen Polyurethanharzes erfolgte gemäß US-PS 4,794,147, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

## Beschichtungszusammensetzung I

Mit Ceracetat behandeltes Titandioxid

### Bestandteil

### Gewichtsteile

- |  |       |
|--|-------|
| 1. Pluricol P-1010 <sup>1</sup> und 3%ige Dispersion von Laponite <sup>2</sup> in Wasser | 13,61 |
| 2. Methyliertes Melamin-Resimene® 747 <sup>3</sup>                                       | 6,87  |
| 3. Ethylenglykolmonobutylether   | 1,72  |
| 4. Dispersion von nichtionischem Polyurethanharz <sup>4</sup>                            | 27,87 |
| 5. Pyrogene Kieselsäure enthaltende Dispersion (Beispiel 10)                             | 7,97  |
| 6. Titandioxid(weiß)pigmentpaste (Beispiel 9)  | 39,67 |

7. Rußnuancierpaste (Beispiel 11) 0,12

8. Blockierter Säurekatalysator Nacure® 1,88  
2500<sup>5</sup>

9. Tinuvin 1130<sup>6</sup> 0,29

<sup>1</sup>Tensid von der BASF Corporation, Wyandotte, MI 48192, USA.

<sup>2</sup>Synthetischer Bentonitton von Laporte, Incorporated, Saddle Brook, NJ 07662, USA.

5 <sup>3</sup>Melaminvernetzer von der Monsanto Corporation, St. Louis, MO 63167, USA.

<sup>4</sup>Das nichtionische Polyurethanharz wurde gemäß US-PS 4,794,147 hergestellt.

<sup>5</sup>Blockierter Säurekatalysator von King Industries, Norwalk, CT 06852, USA.

<sup>6</sup>UV-Absorber von der Ciba-Geigy Corp. Additives Division, Hawthorne, NY 10532, USA.

Die Komponenten 2 und 3 wurden vorgemischt und dann unter raschem Rühren zur Komponente 1 gegeben.

15 Diese Mischung wurde dann nacheinander unter raschem Rühren mit den Komponenten 4-9 versetzt. Nach Vermischen aller Komponenten wurde noch etwa eine Stunde nachgerührt, und danach wurde der Lack in einen Behälter filtriert, der zum späteren Gebrauch verschlossen wurde.

## 20 **Beschichtungszusammensetzung II**

Mit Certriacetat behandeltes chromatiertes Aluminium-flakepigment und HEEU als Verbindung mit polarer Funktionalität

Aus den folgenden Bestandteilen wurde eine  
25 Aufschlämmung hergestellt.

1. Cymel® 327 <sup>1</sup>	20,6 g
2. 2-Ethylhexanol	17,0 g
3. 2-Hydroxyethylethylenharnstoff (HEEU)	13,2 g
enthaltendes Dispergiermittelharz	
4. Certriacetat	0,2 g
5. Chromatiertes Aluminiumflakepigment <sup>2</sup>	29,2 g
6. Entionisiertes Wasser	10,0 g

Zunächst wurde eine Mischung aus Cymel® 327 und 2-Ethylhexanol hergestellt. Danach wurde das auf HEEU

- basierende Dispergiertmittelreihharz zugesetzt. In einem anderen Behälter wurden Certriacetat und Wasser verrührt und dann der ersten Mischung zugesetzt. Die Mischung wurde dann mit dem Aluminiumpigment versetzt und 15 Minuten gerührt.

Danach wurden die folgenden Bestandteile wie unten beschrieben zugesetzt.

Emulsionsharz <sup>3</sup>	181,5 g
Dimethylethanolamin, 5% (DMEA)	10,6 g
Viscalex® HV-30 <sup>4</sup>	6,7 g
Entionisiertes Wasser	74,4 g
Propylenglykolpropylether	72,0 g

- Zunächst wurden das Harz und das 5%ige DMEA zusammengegeben, was ein Harz mit einem pH-Wert von 8 ergab. In einem anderen Behälter wurden das Viscalex® und das Wasser vereinigt und dann langsam dem Harz zugesetzt. Dann wurde der Propylether zugesetzt. Schließlich wurde die Mischung mit der Aluminiumaufschlämmung versetzt und 5-10 Minuten vermischt. Der Lack wurde dann mit weiteren 19,3 g 5%igem DMEA auf einen pH-Wert von 8 neutralisiert. Nach 2 Tagen wurde der Lack durch Zusatz von 138,1 g entionisiertem Wasser auf eine Spritzviskosität von 96,8 cP auf einem Viskosimeter des Typs Bohlin V-88 eingestellt.
- <sup>1</sup> Methyliertes Melamin-Formaldehyd-Harz mit dem Warenzeichen Cymel® von der Fa. American Cyanamid Co.
- <sup>2</sup> Chromatiertes Aluminiumpigment von Obron Atlantic Corp., Painesville, Ohio, USA.
- <sup>3</sup> Unvernetztes Kern-Schale-Acrylpolymer-Emulsionsharz mit 45% nichtflüchtigem Anteil.
- <sup>4</sup> Rheologiesteuerndes Mittel mit dem Warenzeichen Viscalex® von der Fa. Allied Colloids Inc., Suffolk, Va., USA.

#### Beschichtungszusammensetzung IIa

- Die Herstellung dieser Beschichtungszusammensetzung erfolgte analog Beispiel II, wobei jedoch der End-pH-Wert nicht auf 8,0, sondern auf 8,5 eingestellt wurde.

### Beschichtungszusammensetzung IIB

- Die Herstellung dieser Beschichtungszusammensetzung erfolgte analog Beispiel II, wobei jedoch in der Aufschlammungsformulierung anstelle von 2-Ethylhexanol
- 5 hexanol Propylenglykolpropylether verwendet wurde.

### Beschichtungszusammensetzung III

Mit Certriacetat behandeltes chromatiertes Aluminium und Phosphat als Verbindung mit polarer Funktionalität

- Aus den folgenden Bestandteilen wurde eine
- 10 Aufschlammung hergestellt.

1. Cymel® 327 <sup>1</sup>	25,80 g
2. 2-Ethylhexanol	21,30 g
3. Auf Phosphatester basierendes Dispergiermittelreibharz (Bsp. 6)	19,30 g
4. Certriacetat	0,25 g
5. Chromatiertes Aluminiumflakepigment <sup>2</sup>	36,50 g
6. Entionisiertes Wasser	15,00 g

- Zunächst wurde eine Mischung aus Cymel® 327 und 2-Ethylhexanol hergestellt. Danach wurde die Phosphatesterverbindung zugesetzt. In einem anderen Behälter wurden Certriacetat und Wasser verrührt und dann der
- 15 ersten Mischung zugesetzt. Die Mischung wurde dann mit dem Aluminiumpigment versetzt und 15 Minuten gerührt.

Danach wurden die folgenden Bestandteile wie unten beschrieben zugesetzt.

Emulsionsharz <sup>3</sup>	226,4 g
Dimethylethanolamin, 5% (DMEA)	13,4 g
Viscalex® HV-30 <sup>4</sup>	8,4 g
Entionisiertes Wasser	92,5 g
Propylenglykolpropylether	90,0 g

- Zunächst wurden das Harz und das 5tige DMEA
- 20 zusammengegeben, was ein Harz mit einem pH-Wert von 8 ergab. In einem anderen Behälter wurden das Viscalex® und das Wasser vereinigt und dann langsam dem Harz zugesetzt. Dann wurde der Propylether zugesetzt. Schließlich wurde die Mischung mit der Aluminiumaufschlammung
- 25 versetzt und 5-10 Minuten vermischt. Der Lack wurde dann mit weiteren 37,2 g 5tigem DMEA auf einen pH-Wert von 8 neutralisiert. Nach 2 Tagen wurde der Lack durch

28.07.99

Zusatz von 188,1 g entionisiertem Wasser auf eine Spritzviskosität von 85,3 cP auf einem Viskosimeter des Typs Bohlin V-88 eingestellt.

- <sup>1</sup> Methyliertes Melamin-Formaldehyd-Harz mit dem Warenzeichen Cymel® von der Fa. American Cyanamid Co.

<sup>2</sup> Chromatiertes Aluminiumpigment von Obron Atlantic Corp., Painesville, Ohio, USA.

<sup>3</sup> Unvernetztes Kern-Schale-Acrylpolymer-Emulsionsharz mit 45% nichtflüchtigem Anteil.

- <sup>4</sup> Rheologiesteuernendes Mittel mit dem Warenzeichen Viscalex® von der Fa. American Colloids Inc., Suffolk, Va., USA.

# TABELLE 1

## VERGLEICHSPROBEN VON PIGMENTDISPERGIERMITTELZUSAMMENSETZUNGEN

- Gemäß den Beispielen 7-9 wurden Pigmentdispergiermittelzusammensetzungen mit den in Tabelle 1 aufgeführten Parametern bezüglich Verbindung mit polarer Funktionalität und % Metallsalz hergestellt. In Tabelle 1 sind zum Vergleich von Zusammensetzungen mit und ohne Metallsalze die Pigment-Bindemittel-Verhältnisse, der nichtflüchtige Anteil in % und der Pigmentgehalt in % aufgeführt.

BSP.	PIGMENT	VERB. MIT POLARER PUNKT.	% METALL-SALZ*	PIGMENT-BINDEMITTEL-VERHÄLTNIS	% NICHT-FLÜCHTIGER ANTEIL*	% PIGMENT*
A	Titan-dioxid	Phosphat	1,3% Certri-acetat	45	61,4	58,5
B	Titan-dioxid	Phosphat	--	25	50,18	48,25
C	Eisen-oxid	Phosphat	0,26% Certri-acetat	15	39,7	36,4
D	Eisen-oxid	--	--	8	32,6	30,1

28.07.99  
-36-

E	Titan- dioxid	HEEU <sup>a</sup>	1,3% Certri- acetat	35	61,5	58,66
F	Titan- dioxid	HEEU <sup>a</sup>	--	15,75	46,9	44,1

\* Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Dispergiermittelzusammensetzung.

<sup>a</sup> Dispergiermittel mit HEEU ist Hydroxyethylethylenharnstoff.

- 5 Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, nahmen mit der Einarbeitung des Metallsalzes in die Dispergiermittelzusammensetzung das Pigment-Bindemittel-Verhältnis, der prozentuale Gehalt an Pigment in der Dispergiermittelzusammensetzung sowie der nichtflüchtige Anteil der Dispergiermittelzusammensetzung zu.

#### TABELLE 2

VERGLEICH DES EFFEKTS VON DISPERGIERMITTELZUSAMMENSETZUNGEN MIT UND OHNE ÜBERGANGSMETALL- ODER SELTENERD-METALLSALZ AUF DIE VISKOSITÄT

- 15 Analog Beispiel 7 wurden Titandioxid und Phosphatdispergiermittel enthaltende Pigmentdispersionen hergestellt. Zur Bestimmung des Effekts des Metallsalzes auf die Viskosität wurden eine Dispergiermittelzusammensetzung mit Ceracetat, Bsp. A, und ein Vergleich ohne Ceracetat, Bsp. B, hergestellt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

BSF.	PIGMENT	METALL-SALZ	PIGMENT-BINDEMITTEL-VERHÄLTNIS	PROZENT PIGMENT	% NICHT-FLÜCHTIGER ANTEIL	VISKOSITÄT <sup>a</sup>
A	Titan- dioxid	0,38	25	48,1	50,4	45 KU bei 23°C
B	Titan- dioxid	--	25	48,1	50,18	59 KU bei 23°C

<sup>a</sup> Die Viskosität wurde mit einem Stormer-Viskosimeter, Seriennummer 86031, von Thomas Scientific bestimmt.

22.07.99

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, wird die Viskosität der Dispergiermittelzusammensetzung durch Zusatz des Ceracetat-Metallsalzes verringert.

**Tabelle 3**

5 **GASUNGSERGEBNISSE FÜR CHROMATIERTE ALUMINIUMFLAKES  
ENTHALTENDE, MIT DISPERGIERMITTELZUSAMMENSETZUNG  
BEHANDELTE LACKE**

Die Gasungsergebnisse für chromatiertes Aluminiumflakepigment in Kombination mit den Übergangsmetall- oder Seltenerdmetallsalze enthaltenden Dispergiermittelzusammensetzungen enthaltende Beschichtungszusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

LACK	POLARE VERB.	LÖSUNGSM. FÜR AUFSCHL.	END- pH	GASUNGSERGEBNISSE IN ML		
				14 TAGE	21 TAGE	30 TAGE
II	HEEU <sup>a</sup>	EH <sup>c</sup>	8,0	0	0	0
IIa	HEEU <sup>a</sup>	EH <sup>c</sup>	8,5	2	3	3
Iib	HEEU <sup>a</sup>	PG <sup>d</sup>	8,0	2	2	2
III	PHOSPHAT <sup>b</sup>	EH <sup>c</sup>	8,0	2	2	2

<sup>a</sup> HEEU ist die Hydroxytethylethylenharnstoff-Verbindung gemäß Bsp.

<sup>b</sup> Phosphat ist die Phosphatesterverbindung gemäß Bsp. 6.

<sup>c</sup> EH ist Ethylhexanol

<sup>d</sup> PG ist Propylenglykol

## Ansprüche:

1. Dispergiermittelzusammensetzung für anorganische Pigmente, enthaltend
  - (a) ein Copolymer, bei dem es sich um das Umsetzungsprodukt aus
    - (i) einem ethylenisch ungesättigten Monomer mit einer reaktiven Funktionalität aus der Gruppe bestehend aus Isocyanaten, Anhydriden und Epoxidfunktionalitäten,
    - (ii) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine funktionelle Gruppe, die mit der reaktiven Funktionalität des Monomers (i) reagiert, enthält, undeiner Polyalkylenglykolverbindung handelt, und
  - (b) ein Metallsalz aus der Gruppe bestehend aus Metallsalzen organischer Säuren, Halogenidsalzen, Nitraten und Oxiden der Übergangsmetalle mit den Ordnungszahlen 21-28, 39-42, 57 und 72-74 und der Seltenerdmetalle der Lanthanidreihe mit den Ordnungszahlen 58-71 sowie deren Gemischen.
2. Dispergiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der es sich bei dem Copolymer (a) um das Umsetzungsprodukt aus (i), (ii), einer Polyalkylenglykolverbindung und einer Verbindung mit polarer Funktionalität aus der Gruppe bestehend aus silanhaltigen Verbindungen mit Hydroxyl-, Amino-, Mercapto-, Isocyanat- oder Oxiranfunktionalitäten; phosphorhaltigen Verbindungen mit Hydroxyl-, Amino- oder Mercaptofunktionalitäten; und harnstoffhaltigen Verbindungen der Formel  $R_2N-CO-NR_2$ , worin R unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus H, gesättigten und ungesättigten aliphatischen und alicyclischen Verbindungen, die gegebenenfalls substituiert sein können, gegebenenfalls substituierten aromatischen Verbindungen und zweiwertigen Resten einschließlich -NH-, Sauerstoff und Schwefel



stammt und eine Gruppe R eine gegenüber dem Copolymer reaktive funktionelle Gruppe enthält, handelt.

3. Dispergiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1 und 2, bei der das Copolymer (a) außerdem auch noch
- 5 eine Verbindung zur Verkappung von jeglicher, nach der Polymerisationsreaktion der Monomere (i) und (ii) verbleidender, nicht umgesetzter Isocyanatfunktionalität enthält, wobei diese Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Mono- oder Dialkylaminen, Mono- oder Dicyclo-
- 10 alkylaminen, heterocyclischen Aminen, aromatischen Aminen, araliphatischen Aminen, Mono- und Dialkanolaminen und Etheralkoholen stammt.
4. Dispergiermittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei der (b) aus der Gruppe bestehend
- 15 aus Acetaten von Zirkonium, Mangan, Cer, Yttrium und Lanthan; Nitraten von Lanthan, Zirkonium und Cobalt und Chloriden von Lanthan und Hafnium stammt.
5. Dispergiermittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei der (b) aus der Gruppe bestehend
- 20 aus Manganacetat, Ceracetat, Yttriumacetat, Lanthanacetat, Lanthannitrat, Lanthanchlorid, Hafniumdichloridoxid, Zirkoniumdinitratoxid, Zirkoniumnitrat, Zirkoniumacetoacetat, Eisenchlorid, Cobaltnitrat und deren Gemischen stammt.
- 25 6. Beschichtungszusammensetzung, enthaltend die Dispergiermittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, anorganisches Pigment, eine in Wasser dispergierbare Basislackzusammensetzung und einen Vernetzer.
7. Beschichteter Gegenstand aus einem Substrat und
- 30 einer darauf aufgetragenen Beschichtung, die die Zusammensetzung nach Anspruch 6 enthält.